

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
7 février 2002 (07.02.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 02/11195 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
H01L 21/316, C23C 14/10

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
**ESSILOR INTERNATIONAL COMPAGNIE GEN-  
ERALE D'OPTIQUE** [FR/FR]; 147 rue de Paris, F-94227  
Charenton Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/02505

(22) Date de dépôt international : 31 juillet 2001 (31.07.2001)

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **SCHERER,  
Karin** [FR/FR]; 37 bis avenue Miss Cavell, F-94100 St  
Maur (FR). **LACAN, Pascale** [FR/FR]; 18 rue Amelot,  
F-75011 Paris (FR). **BOSMANS, Richard** [FR/FR]; 9 al-  
lée de la Petite Plaine, F-94880 Noisieu (FR).

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

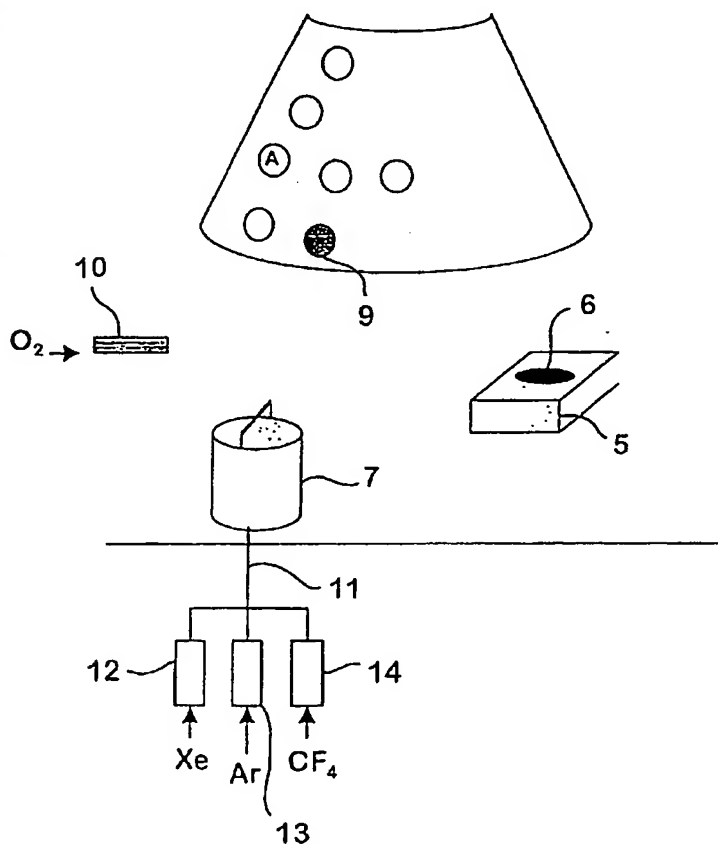
(30) Données relatives à la priorité :  
00/10149 1 août 2000 (01.08.2000) FR

(74) Mandataires : **CATHERINE, Alain** etc.; 7, rue de  
Madrid, F-75008 Paris (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR DEPOSITING A FLUORINE-DOPED SILICA FILM

(54) Titre : PROCEDE DE DEPOT D'UNE COUCHE DE SILICE DOPEE AU FLUOR



(57) Abstract: The invention concerns a method which consists in evaporating silicon oxide to form a silicon oxide film at the surface of a substrate and in bombarding said silicon film, while it is being formed, with a beam of positive ions derived from both a polyfluorocarbon compound and a rare gas. The invention is useful for producing low-index antiglare films.

(57) Abrégé : Le procédé de l'invention consiste à évaporer de l'oxyde de silicium pour former une couche d'oxyde de silicium à la surface d'un substrat et à bombarder, au cours de sa formation, cette couche de silicium par un faisceau d'ions positifs issu à la fois d'un composé polyfluorocarboné et d'un gaz rare. Application à la fabrication de couches bas indice anti-réfléchissantes.

WO 02/11195 A1



(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai ~~prévu~~ pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

## PROCÉDE DE DÉPÔT D'UNE COUCHE DE SILICE DOPEE AU FLUOR

L'invention concerne d'une manière générale un procédé de dépôt sur  
5 une surface d'un substrat, en particulier d'une lentille ophtalmique, d'une  
couche de silice dopée au fluor ( $\text{SiO}_x\text{F}_y$ ).

Les couches minces à base de silice ( $\text{SiO}_2$ ) sont largement utilisées en  
optique et plus particulièrement dans le domaine de l'optique ophtalmique. De  
telles couches minces à base de silice sont notamment utilisées dans les  
10 revêtements anti-reflets. Ces revêtements anti-reflets sont classiquement  
constitués d'un empilement multi-couches de matériaux inorganiques. Ces  
empilements anti-reflets multi-couches comportent généralement une ou  
plusieurs couche(s) ayant un bas indice de réfraction dans le domaine spectral  
visible. Classiquement, ces couches de bas indice de réfraction sont constituées  
15 par une couche mince à base de silice.

Les techniques de dépôt de telles couches minces à base de silice sont les  
plus diverses, mais le dépôt par évaporation sous vide est une des techniques les  
plus largement répandues. Ces couches minces à base de  $\text{SiO}_2$  présentent des  
propriétés mécaniques tout à fait satisfaisantes et des indices de réfraction  
20 généralement de l'ordre de 1,48, pour une longueur d'onde voisine de 630 nm.

Cependant, afin de pouvoir, d'une part, améliorer les performances  
optiques de l'empilement anti-reflets et réaliser de nouveaux systèmes  
d'empilement anti-reflets, il serait souhaitable de pouvoir abaisser l'indice de  
réfraction de cette couche bas indice tout en conservant ses propriétés  
25 mécaniques satisfaisantes.

Pour résoudre ce problème technique, on a déjà proposé de réaliser des  
couches de silice ( $\text{SiO}_2$ ) poreuses, c'est-à-dire dans laquelle on a emprisonné de  
l'air.

Malheureusement, outre des techniques de fabrication complexes, les  
30 couches ainsi obtenues présentent des propriétés mécaniques non satisfaisantes  
et dégradées par rapport à une couche mince de silice classique.

Par ailleurs, il est connu d'utiliser des couches minces de silice dopée au  
fluor dans d'autres domaines techniques, en particulier dans le domaine de la  
microélectronique.

Les couches obtenues le sont par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma sur des disques pour semi-conducteurs.

Cette technique induit un échauffement de substrat qui est porté à des températures élevées, incompatibles avec le traitement de verres organiques ophtalmiques.

De plus, ces couches posent des problèmes de stabilité. La demande de brevet EP-0.957.017 rend compte de problèmes de diffusion de fluor à l'extérieur de la couche de silice dopée au fluor, ce qui entraîne des problèmes d'adhérence.

Le dépôt d'une couche de silice est proposée pour empêcher cette diffusion sans toutefois donner totalement satisfaction.

L'article « Characteristics of  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  Thin Films Prepared by Ion Beam Assisted Deposition » (Caractéristiques des films minces  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  préparés par dépôt assisté par faisceau d'ions), F.J. Lee and C.K. Hwangbo décrit des films minces en oxyde de silicium dopés au fluor ( $\text{SiO}_x\text{F}_y$ ). L'article décrit en particulier le dépôt de minces films de  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  d'épaisseur environ 600 nm sur des substrats de verre et de silicium. La pression du vide de base est de  $1,2 \times 10^{-4}$  Pa et la température du substrat est d'environ 150°C. Le silicium est évaporé au moyen d'un faisceau d'électrons en présence d'oxygène dans la chambre et le dépôt d'oxyde de silicium est bombardé pendant sa formation par un faisceau d'ions polyfluorocarbonés formé au moyen d'un canon à ions à partir de gaz  $\text{CF}_4$ .

Les minces films  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  obtenus ont des indices de réfraction variant de 1,394 à 1,462 et peuvent être utilisés comme films optiques.

Toutefois, les couches de  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  obtenues par le procédé de l'article ci-dessus présentent l'inconvénient de se charger en eau au cours du temps et d'avoir un indice de réfraction instable qui s'accroît au cours du temps.

La présente invention a donc pour objet un procédé de dépôt sur une surface d'un substrat d'une couche de silice dopée au fluor ( $\text{SiO}_x\text{F}_y$ ) qui présente un indice de réfraction bas, stable au cours du temps et ayant des propriétés mécaniques au moins comparables aux couches de l'art antérieur.

Selon l'invention, le procédé de dépôt sur une surface d'un substrat d'une couche de silice dopée au fluor ( $\text{SiO}_x\text{F}_y$ ) comprend :

a) L'évaporation de silicium et/ou d'oxyde de silicium ;

b) Le dépôt de silicium et/ou d'oxyde de silicium évaporé à la surface du substrat pour former sur ladite surface de substrat une couche d'oxyde de silicium ; et

5 c) Le bombardement, lors de sa formation, de la couche d'oxyde de silicium par un faisceau d'ions positifs issu d'un composé polyfluorocarboné ou d'un mélange de composés polyfluorocarbonés, le procédé étant caractérisé en ce que la couche d'oxyde de silicium est également bombardée, lors de sa formation, par un faisceau d'ions positifs issu d'un gaz rare ou d'un mélange de gaz rares.

10 Comme indiqué ci-dessus, le dépôt d'oxyde de silicium lors de l'étape b) du procédé de l'invention est obtenu en évaporant du silicium et/ou un oxyde de silicium.

On peut utiliser un oxyde de silicium de formule  $\text{SiO}_x$  avec  $x < 2$  ou  $\text{SiO}_2$ . Lorsqu'on utilise  $\text{SiO}_x$  avec  $x < 2$ , il est nécessaire que le milieu ambiant  
15 renferme de l'oxygène  $\text{O}_2$ .

Bien entendu, on peut utiliser un mélange  $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ . La silice  $\text{SiO}_2$  est préférée dans le cadre de l'invention.

Le composé polyfluorocarboné peut être un composé perfluorocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, de préférence linéaire ou cyclique.

20 Parmi les composés perfluorocarbonés linéaires, on peut citer  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{C}_3\text{F}_8$  et  $\text{C}_4\text{F}_{10}$  ; parmi les composés perfluorocarbonés cycliques, on peut citer  $\text{C}_3\text{F}_6$  et  $\text{C}_4\text{F}_8$  ; le composé perfluorocarboné linéaire préféré est  $\text{CF}_4$  et le composé cyclique  $\text{C}_4\text{F}_8$ .

On peut également utiliser un mélange des composés perfluorocarbonés.

25 Le composé polyfluorocarboné peut être également un hydrogénofluorocarbène, choisi de préférence parmi  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4\text{H}_2$ . L'hydrogénofluorocarbène peut être lui aussi linéaire, ramifié ou cyclique.

Bien entendu, on peut utiliser un mélange de composés perfluorocarbonés et d'hydrogénofluorocarbènes.

30 Le gaz rare est préférentiellement choisi parmi le xénon, le krypton et leurs mélanges. Le gaz rare préféré est le xénon.

Lors du dépôt de la couche de silice dopée au fluor, le substrat est généralement à une température inférieure à  $150^\circ\text{C}$ , de préférence inférieure ou égale à  $120^\circ\text{C}$  et mieux encore de  $30^\circ\text{C}$  à  $100^\circ\text{C}$ .

Dans une réalisation préférentielle de l'invention, la température du substrat varie de 50 à 90°C.

Le fait que le dépôt selon l'invention peut se faire à une température relativement basse, permet de former des couches minces sur une grande variété  
5 de substrats et en particulier des substrats en verre organique, tels que des lentilles ophtalmiques en verre organique.

Généralement, le procédé de l'invention est mis en œuvre dans une chambre à vide à une pression de  $10^{-2}$  à  $10^{-3}$  Pa. Eventuellement, du gaz oxygène peut être introduit dans la chambre à vide lors du dépôt de la couche.

10 Les couches d'oxyde de silicium dopées au fluor de l'invention ont en général une épaisseur de 10 à 500 nm, de préférence de 80 à 200 nm, et la teneur en fluor des couches est généralement de 6 à 10% atomique.

Le teneur en silicium est généralement de l'ordre de 30% atomique.

Les couches d'oxyde de silicium dopées au fluor obtenues par le procédé  
15 de l'invention ont un indice de réfraction  $n \leq 1,48$ , de préférence de 1,42 à 1,45 (pour un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda = 632,8$  nm à 25°C).

La suite de la description se réfère aux figures annexées qui représentent respectivement :

Figure 1, une vue schématique d'un dispositif pour la mise en œuvre du  
20 procédé de l'invention ; et

Figure 2, une vue schématique de dessus du dispositif de la Figure 1.

Le dispositif de dépôt assisté par faisceau d'ions de films minces des figures 1 et 2 est un dispositif classique. Ce dispositif comprend une chambre à vide 1 dont une première extrémité 2 est réunie à une ou plusieurs pompes à vide et l'autre extrémité opposée comporte une porte 3. Un piège froid 4 peut  
25 être disposé dans la chambre à proximité de l'extrémité 2 reliée aux pompes à vide. A l'intérieur de la chambre 1, se trouve un canon à électrons 5 comportant un creuset 6 destiné à contenir la silice à vaporiser. Les substrats à revêtir A sont disposés sur un support à proximité d'une micro-balance à quartz 9. Une  
30 alimentation en gaz oxygène de la chambre 10 peut éventuellement être prévue. La pression dans la chambre peut être mesurée au moyen d'une jauge de pression à cathode chaude 8. La conduite d'alimentation 11 du canon à ions 7 est reliée à trois dispositifs de commande d'alimentation en gaz permettant  
35 d'alimenter simultanément ou indépendamment le canon à ions avec les gaz de nature et/ou débits voulus.

Dans le cas présent, la chambre à vide est une chambre Leybold Heraeus capable d'atteindre un vide de base de  $5.10^{-5}$  Pa, le canon à ions est un canon MARK II Commonwealth, et le canon à électrons est un canon Leybold ESV.

Pour les dispositifs de commande de l'alimentation en gaz du canon à ions, on utilise un dispositif de commande de débit massique BROOKS pour le gaz argon, lui-même commandé par le dispositif de commande MARK II. Pour l'alimentation en xénon et en composé polyfluorocarboné, on utilise des dispositifs de commande des débits massiques tels que le dispositif de commande multigaz MKS 647 B dans lequel la nature et le débit des gaz peut être programmé.

Le dépôt sur les substrats de la couche de silice dopée au fluor selon l'invention peut être mis en œuvre de la façon suivante :

La chambre 1 est mise sous un vide  $2.10^{-3}$  Pa (mesuré au moyen de la jauge de pression à cathode chaude 8). Le canon à ions 7 est amorcé avec du gaz argon, puis on introduit du gaz  $CF_4$  et du xénon aux débits choisis et le flux d'argon est interrompu. Les grains de silice ( $SiO_2$ ) disposés dans le creuset 6 sont préchauffés par le canon à faisceau d'électrons. Lorsque du gaz d'oxygène est utilisé, il est introduit dans la chambre avec un débit réglé. A la fois, le canon à faisceau d'électrons et le canon à ions sont équipés d'un obturateur, et les deux obturateurs du canon à faisceau d'électrons et du canon d'ions sont ouverts simultanément. L'épaisseur du dépôt est réglée par la microbalance à quartz 9 à proximité des substrats échantillons. Lorsque l'épaisseur voulue des films est obtenue, les deux obturateurs sont fermés, les canons à faisceau d'électrons et à ions sont coupés, l'alimentation des différents gaz arrêtée, et le vide de la chambre rompu. Les substrats échantillons revêtus de la couche de silice dopée au fluor selon l'invention sont alors récupérés.

Les exemples suivants illustrent la présente invention.

En procédant comme décrit précédemment, on a revêtu des échantillons plans de silicium avec des couches de silice dopées au fluor. L'indice de réfraction à la longueur d'onde  $\lambda = 632,8$  nm et à  $25^\circ C$  des couches de silice dopées au fluor formées a été mesuré à différents moments après la formation des couches. On a également déterminé, par spectrométrie infrarouge, l'absorption d'eau par les couches formées à différents moments après la réalisation des couches, cette absorption étant caractéristique de l'évolution de la couche au cours du temps. Les conditions de dépôt des couches de silice

dopées au fluor sont indiquées au Tableau I, cependant que les propriétés des couches obtenues, en particulier l'indice de réfraction et la détection de présence d'eau par spectrométrie infrarouge et l'épaisseur des couches obtenues, sont indiquées dans le Tableau II.



7

TABLEAU I

Conditions de dépôt

Exemple N°	Vitesse de dépôt (nm/s)	Courant d'anode du canon à ions (A)	Tension d'anode de canon à ions (V)	Composé polyfluoro- carboné	Débit composé polyfluoro- carboné (cm <sup>3</sup> /minute)	Débit Xe (cm <sup>3</sup> /minute)	Débit O <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /minute)	Pression de la chambre (Pa) (1)	Température du substrat (°C)
Comparatif C1	0,51	0,53	160	CF <sub>4</sub>	2,3	-	-	4.10 <sup>-3</sup>	70°C <sup>(2)</sup>
Comparatif C2	0,18	0,3	100	CF <sub>4</sub>	1,8	-	-	5,3.10 <sup>-3</sup>	180°C <sup>(3)</sup>
1	0,75	4	150	CF <sub>4</sub>	2,5	2,9	4	1,8.10 <sup>-2</sup>	70°C <sup>(2)</sup>
2	0,75	0,5	100	CF <sub>4</sub>	1,5	0,5	4	7,9.10 <sup>-3</sup>	70°C <sup>(2)</sup>
3	0,5	4	150	C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>	1	2,7	15	2,4.10 <sup>-2</sup>	70°C <sup>(2)</sup>

(1) Mesurée au cours du dépôt

(2) Température obtenue par échauffement du substrat sous l'effet du canon à ions

(3) Température maintenue pendant tout le dépôt par un dispositif de chauffage.

TABLEAU II

Propriétés des couches de SiOx/Fy

Exemple N°	Epaisseur (nm)	Indice de réfraction à $\lambda = 632,8$ nm						Présence d'eau (IR)		
		Après 1 heure	Après 24 heures	Après 2 jours	Après 2 semaines	Après 2 mois	Après 1 heure	Après 2 jours	Après 2 semaines	
Comparatif C1	125	1,415	-	1,465	-	-	Non	Oui	-	
Comparatif C2	110	1,400	1,448	-	-	-	-	-	-	
1	190	1,429	-	-	1,432	1,435	Non	Non	Non	
2	180	1,444	-	-	1,449	1,450	Non	Non	Non	
3	190	1,434	-	-	1,437	-	Non	non	Non	

Les résultats du Tableau II montrent que le bombardement avec un faisceau d'ions issu à la fois d'un composé polyfluorocarboné et d'un gaz rare, dans ce cas le xénon, permet d'obtenir une stabilisation particulièrement notable de l'indice de réfraction au cours du temps. En effet, l'indice de réfraction des couches des exemples comparatifs C1, C2 a augmenté de 3,5% après deux jours et de 3,4% après 24 heures, respectivement, alors que l'indice de réfraction des couches des exemples 1 à 3 obtenues par le procédé de l'invention ne présente qu'une augmentation inférieure à 0,35% après deux semaines, et inférieure à 0,42% après 2 mois.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de dépôt sur une surface d'un substrat d'une couche de silice  
5 dopée au fluor ((SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>) comprenant :

- (a) l'évaporation de silicium et/ou d'oxyde de silicium ;
- (b) le dépôt de silicium et/ou d'oxyde de silicium évaporé à la surface du substrat pour former sur ladite surface de substrat une couche d'oxyde de silicium ; et
- 10 - (c) le bombardement, lors de sa formation, de la couche d'oxyde de silicium par un faisceau d'ions positifs issu d'un composé polyfluorocarboné ou d'un mélange de composés polyfluorocarbonés ;

caractérisé en ce que la couche d'oxyde de silicium est également bombardée,  
15 lors de sa formation, par un faisceau d'ions positifs issu d'un gaz rare ou d'un mélange de gaz rares.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé polyfluorocarboné est un composé perfluorocarboné linéaire ou cyclique.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le composé  
20 perfluorocarboné linéaire est choisi parmi les composés CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> et les composés perfluorocarbonés cycliques sont choisis parmi les composés C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> et C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, de préférence C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé polyfluorocarboné est un hydrogénofluorocarbène.

25 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'hydrogénofluorocarbène est choisi parmi CHF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>H<sub>2</sub>.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le gaz rare est choisi parmi le xénon et le krypton, de préférence le xénon.

30 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que lors du dépôt de l'oxyde de silicium et du bombardement, le substrat est à une température inférieure à 150°C, de préférence inférieure à 120°C.

8. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le substrat est à  
35 une température de 30°C à 100°C, de préférence de 50°C à 90°C.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre dans une chambre à vide à une pression de  $10^{-2}$  à  $10^{-3}$  Pa.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que du gaz oxygène est introduit dans la chambre au cours du dépôt.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche d'oxyde de silicium dopée au fluor formée à une épaisseur de 10 à 500 nm, de préférence de 80 à 200 nm.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en fluor de la couche d'oxyde de silicium dopée au fluor est de 6% à 10% atomique.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche d'oxyde de silicium a un indice de réfraction  $n$  à une longueur d'ondes de 632,8 nm et à 25°C inférieur à 1,48 et de préférence de 1,42 à 1,45.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le substrat est une lentille ophtalmique.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le substrat est un échantillon plan de silicium.

1/2

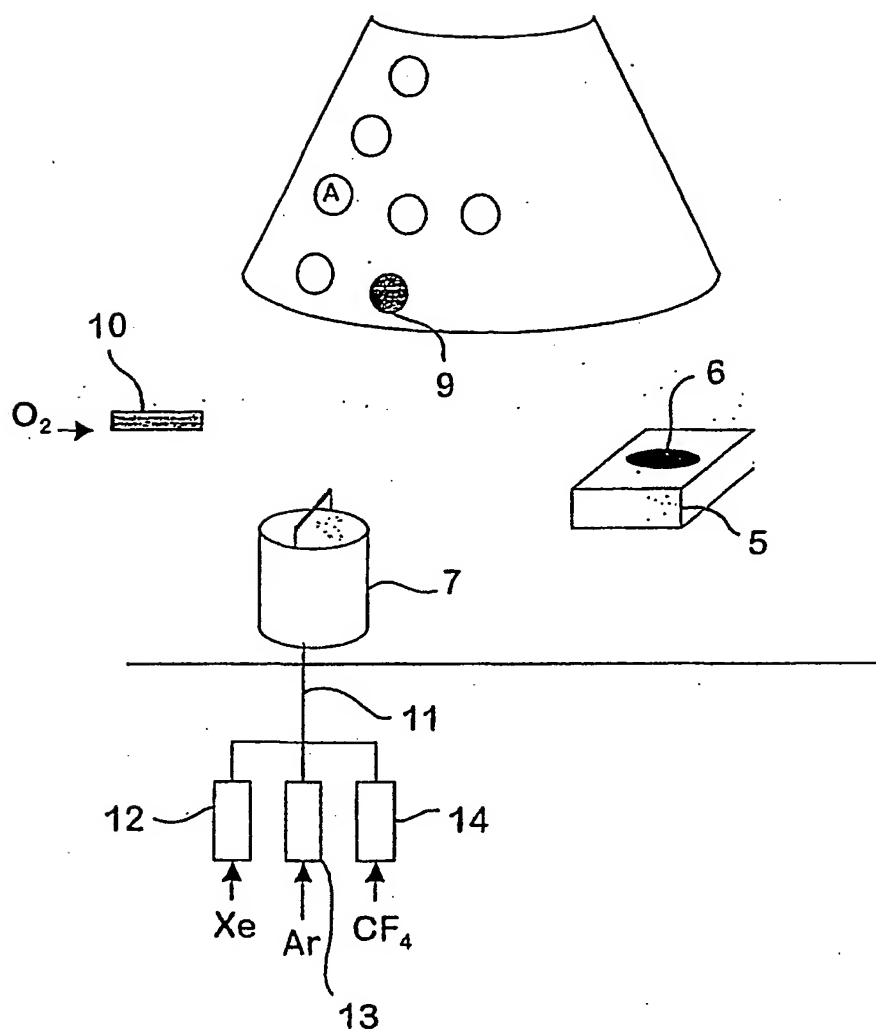


FIG. 1

2/2

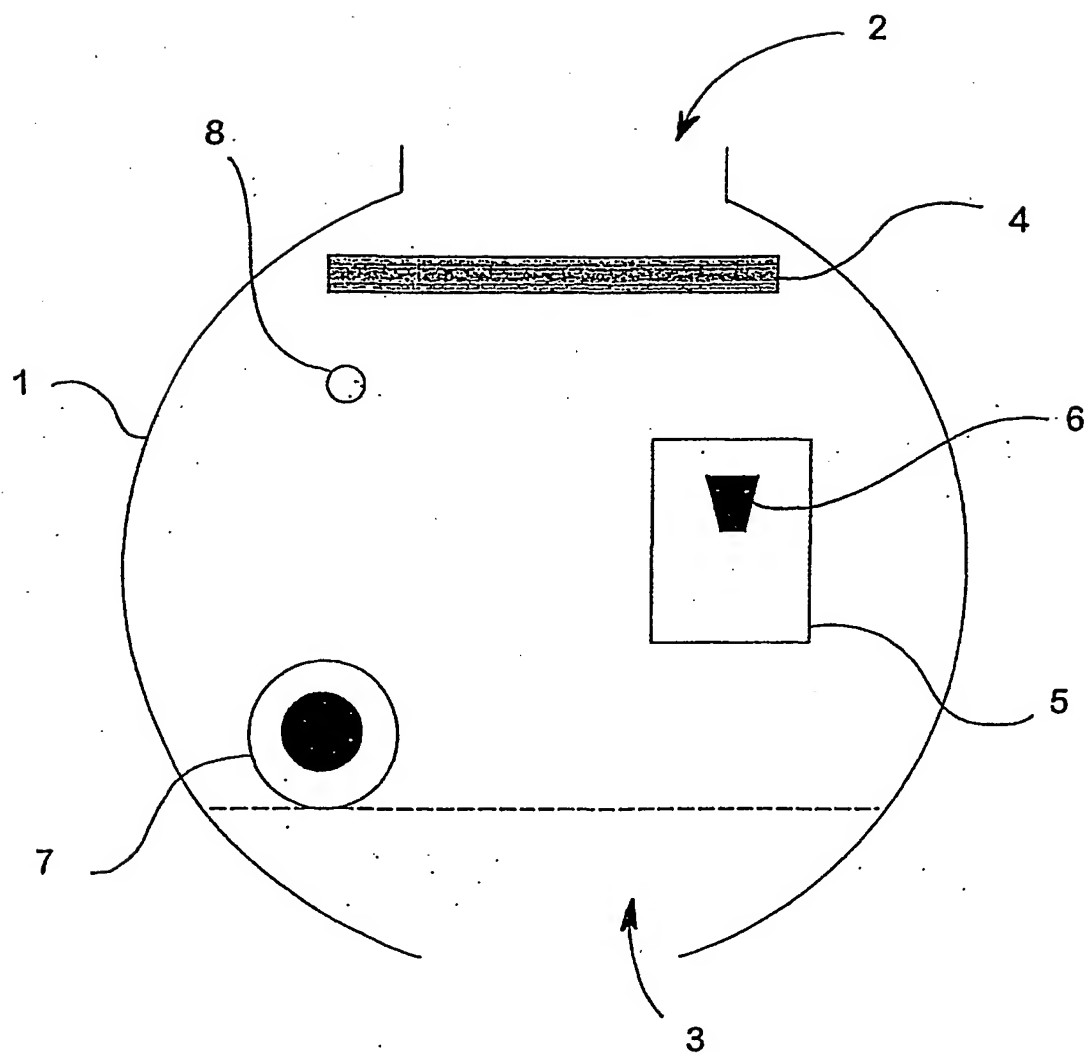


FIG. 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/02505

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 H01L21/316 C23C14/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01L C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, INSPEC, IBM-TDB, COMPENDEX, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>LEE J H ET AL: "Inhomogeneous refractive index of SiO/sub X/F/sub Y/ thin films prepared by ion beam assisted deposition" ELEVENTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON SURFACE MODIFICATIONS OF METALS BY ION BEAMS, BEIJING, CHINA, 19-24 SEPT. 1999, vol. 128-129, pages 280-285, XP000997583 Surface and Coatings Technology, June-July 2000, Elsevier, Switzerland ISSN: 0257-8972 paragraph '0002!; figure 1</p> <p style="text-align: center;">--</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1-15



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 November 2001

Date of mailing of the international search report

03/12/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ekhult, H



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/02505

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE INSPEC 'Online! INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB; LEE F J ET AL: "Preparation of low refractive index SiO/sub x/F/sub y/ optical thin films by ion beam assisted deposition" Database accession no. 6023368 XP002165261 abstract &amp; HANKOOK KWANGHAK HOEJI, JUNE 1998, OPT. SOC. KOREA, SOUTH KOREA, vol. 9, no. 3, pages 162-167, ISSN: 1225-6285</p>	1-15
A	<p>US 5 122 483 A (SAKAI SHIGEKI ET AL) 16 June 1992 (1992-06-16) example 1</p>	1-15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/02505

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5122483	A	16-06-1992	JP	3202461 A	04-09-1991

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 01/02505

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 H01L21/316 C23C14/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 H01L C23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

PAJ, WPI Data, INSPEC, IBM-TDB, COMPENDEX, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	LEE J H ET AL: "Inhomogeneous refractive index of SiO/sub X/F/sub Y/ thin films prepared by ion beam assisted deposition" ELEVENTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON SURFACE MODIFICATIONS OF METALS BY ION BEAMS, BEIJING, CHINA, 19-24 SEPT. 1999, vol. 128-129, pages 280-285, XP000997583 Surface and Coatings Technology, June-July 2000, Elsevier, Switzerland ISSN: 0257-8972 alinéa '0002!; figure 1 --- -/--	1-15



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 novembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/12/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Ekhult, H

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 01/02505

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>DATABASE INSPEC 'en ligne! INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB; LEE F J ET AL: "Preparation of low refractive index SiO/sub x/F/sub y/ optical thin films by ion beam assisted deposition" Database accession no. 6023368 XP002165261 abrégé &amp; HANKOOK KWANGHAK HOEJI, JUNE 1998, OPT. SOC. KOREA, SOUTH KOREA, vol. 9, no. 3, pages 162-167, ISSN: 1225-6285</p>	1-15
A	<p>US 5 122 483 A (SAKAI SHIGEKI ET AL) 16 juin 1992 (1992-06-16) exemple 1</p>	1-15

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 01/02505

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5122483 A	16-06-1992	JP 3202461 A	04-09-1991

Formulaire PCT/SA/210 (annexe familles de brevets) (juillet 1992)